

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063565

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C08L 1/26

C08B 11/00

C08J 3/24

C08K 5/05

C08K 5/07

C08K 5/54

(21)Application number : 10-250451

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 20.08.1998

(72)Inventor : SASAGE TAKEAKI
YAMAKAWA TSUTOMU

(54) GRANULAR WATER-SOLUBLE CELLULOSE ETHER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cellulose ether neither dusting nor forming undissolved lump of powder, quickly dissolvable, having excellent wettability with water, useful as a humectant, etc., by gelling a water-soluble cellulose ether with a cross-linking agent and an acid, drying the gel, adding a wetting agent and grinding the gel under specific conditions.

SOLUTION: A water-soluble cellulose ether such as methyl cellulose, etc., is mixed with preferably 0.02-0.5 wt.% of a cross-linking agent such as formaldehyde, etc., and preferably 0.02-0.8 wt.% of an acid such as glycolic acid, etc. The water-soluble cellulose ether is gelled, dried, mixed with preferably 0.01-1.0 wt.% (based on the granular water-soluble cellulose ether) of a wetting agent such as propylene glycol, etc., ground and a granule comprising ≤ 30 wt.% of a content having a particle size passing 30 meshes and ≤ 30 wt.% of a content having a particle size not passing 200 meshes is obtained to give the granular water-soluble cellulose ether.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63565

(P 2 0 0 0 - 6 3 5 6 5 A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000. 2. 29)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C08L 1/26		C08L 1/26	4C090
C08B 11/00		C08B 11/00	4F070
C08J 3/24		C08J 3/24	4J002
C08K 5/05		C08K 5/05	
5/07		5/07	

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-250451

(22) 出願日 平成10年8月20日 (1998. 8. 20)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 棒 剛明

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 山川 勉

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒状水溶性セルロースエーテル及びその製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 架橋剤、酸及び湿潤剤が添加されて粒状化され、30メッシュパスの粒度の含有量が30重量%以下、200メッシュオンの粒度の含有量が30重量%以下であることを特徴とする粒状水溶性セルロースエーテル。

【効果】 本発明によれば、粉立ちが少なくハンドリング性に優れ、溶解時に攪拌を続ける必要がないにも拘らず、ママコの発生がない水溶液を容易に作製できる粒状水溶性セルロースエーテルを製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋剤、酸及び湿潤剤が添加されて粒状化され、30メッシュパスの粒度の含有量が30重量%以下、200メッシュオンの粒度の含有量が30重量%以下であることを特徴とする粒状水溶性セルロースエーテル。

【請求項2】 架橋剤の添加量が粒状水溶性セルロースエーテルに対して0.02～0.5重量%であることを特徴とする請求項1記載の粒状水溶性セルロースエーテル。

【請求項3】 酸の添加量が粒状水溶性セルロースエーテルに対して0.02～0.8重量%であることを特徴とする請求項1記載の粒状水溶性セルロースエーテル。

【請求項4】 湿潤剤の添加量が粒状水溶性セルロースエーテルに対して0.01～1.0重量%であることを特徴とする請求項1記載の粒状水溶性セルロースエーテル。

【請求項5】 水溶性セルロースエーテルをゲル化する工程で架橋剤及び酸を添加して水溶性セルロースエーテルをゲル化し、これを乾燥した後、湿潤剤を添加して粉砕して、30メッシュパスの粒度の含有量が30重量%以下、200メッシュオンの粒度の含有量が30重量%以下である粒状物を得ることを特徴とする粒状水溶性セルロースエーテルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粉立ちが少ないためハンドリング性及び水湿潤性に優れ、ママコを形成せずに速やかに溶解する粒状水溶性セルロースエーテル及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】水溶性セルロースエーテルは、古くからセメントモルタル用保水剤、増粘剤に代表される建材分野、塗料製品における増粘剤、壁紙用糊剤など各種用途に対し、その特性を生かして主に増粘（接着）剤として使用されている。中でも建材分野においては、混練前のセメントや砂に水溶性セルロースエーテルを添加し、水を加えて混練する方法が主にとられているが、屋外での作業が多く、風等により粉末状の水溶性セルロースエーテルの粉末が飛散し、所定量の投入ができなかったり、粉立ちが激しく作業環境を悪化させたりすることが多い。このため形状を粒状やフレーク状とする方法が提案されている（特開昭60-17336号公報、特公平8-16162号公報）が、何れもセメントモルタル用途として使用しようとした場合、溶解が遅く、混練時間が長くなってしまいうような欠点があった。このようなことを避けるため、水溶性セルロースエーテルをあらかじめ水に溶解したものを混練水として使用する方法もあるが、表面処理を行っていないものは、熱水に分散した後でないとママコとなって

しまい、実用上使用に適さない。また、ママコにならないようにするのに十分な表面処理を行うと、水に溶解するまでに非常に時間がかかってしまう欠点があった。これはアルカリを分散液に添加すれば即溶とすることができるが、二度手間となり煩雑である。

【0003】また、壁紙用糊剤としての用途においては、使用時に水に溶解して使用する方法があり、この場合も上記と同様な理由で表面処理が必要であり、ママコにならないのに十分な表面処理を行うと、溶解が完了し使用できるようになるまでの時間が長くなってしまいうような欠点があった。

【0004】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、粉立ちがなく、水湿潤性に優れ、ママコの発生がなく、速やかに溶解する粒状水溶性セルロースエーテル及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、水溶性セルロースエーテルに架橋剤、酸、湿潤剤を添加すること、好ましくは架橋剤及び酸を水溶性セルロースエーテルのゲル化時に添加し、ゲルの乾燥後に湿潤剤を添加して粉砕すること、そして30メッシュパスの粒度の含有量が30重量%以下、200メッシュオンの粒度の含有量が30重量%以下である粒状物を得ることにより、粉立ちがなく、水湿潤性に優れ、ママコの発生もなく、速やかに溶解する粒状水溶性セルロースエーテルを得ることができることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0006】従って、本発明は、（1）架橋剤、酸及び湿潤剤が添加されて粒状化され、30メッシュパスの粒度の含有量が30重量%以下、200メッシュオンの粒度の含有量が30重量%以下であることを特徴とする粒状水溶性セルロースエーテル、及び、（2）水溶性セルロースエーテルをゲル化する工程で架橋剤及び酸を添加して水溶性セルロースエーテルをゲル化し、これを乾燥した後、湿潤剤を添加して粉砕して、30メッシュパスの粒度の含有量が30重量%以下、200メッシュオンの粒度の含有量が30重量%以下である粒状物を得ることを特徴とする粒状水溶性セルロースエーテルの製造方法を提供する。

【0007】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明に使用される水溶性セルロースエーテルとしては、メチルセルロース、ヒドロキシメチルプロピルセルロース、ヒドロキシメチルエチルセルロース、ヒドロキシアセチルセルロース等が挙げられる。

【0008】本発明の粒状水溶性セルロースエーテルは、上記水溶性セルロースエーテルに架橋剤、酸及び湿潤剤が添加されて粒状化されたものである。

【0009】ここで、架橋剤は、表面処理剤として働き、水溶性セルロースエーテルの水酸基同士を架橋させ

るものであれば何でもよいが、水溶性セルロースエーテルの水酸基が架橋剤の官能基との置換反応による結合によって封止されることにより、一時的に水溶性セルロースエーテルが疎水性となる。従って、このような表面処理を施した水溶性セルロースエーテルは水中においてママコとならず分散可能となる。

【0010】架橋剤としては、例えばホルムアルデヒド、ブチルアルデヒド、グリセリンアルデヒド等のモノアルデヒド、グリオキザール、アセトアルデヒド、テレフタルアルデヒド等のジアルデヒド、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類、タンニン酸やジグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0011】架橋剤の添加量は、水溶性セルロースエーテルに対して0.02~0.5重量%、特に0.05~0.3重量%であることが好ましい。これより添加量が少ないと、水に分散した際にすぐに溶解が始まり、極短時間放置しただけでママコになってしまう。逆に添加量がこれより多いと、水に分散した後溶解が容易に進まず、本発明の目的が達成されなくなるおそれがある。

【0012】酸は、架橋剤による表面処理においてアルカリ性になるほど架橋が外れやすくなるのを防止するため、使用する水質に応じて架橋剤の添加と同時に酸を加えることが好ましい。酸を添加することによって、製品を水に分散した場合にpHを調整できるため、溶解するまでの時間を任意に調節することが可能となる。

【0013】酸としては、例えばグリコール酸、ジグリコール酸、酢酸、乳酸、ギ酸、マレイン酸、マロン酸等の有機酸が挙げられる。

【0014】酸の添加量は、水溶性セルロースエーテルに対して0.02~0.8重量%、特に0.05~0.5重量%であることが好ましい。これより添加量が少ないと架橋剤と同様、水に分散した際にすぐに溶解が始まり、極短時間放置しただけでママコになってしまう。逆に添加量がこれより多いと、水に分散した後溶解が容易に進まず、本発明の目的が達成されなくなるおそれがある。

【0015】湿潤剤は、市販の湿潤剤であれば何でもよく、特にその種類は限定されないが、例えばプロピレングリコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、グリセリンモノステアリン酸エステル、ポリエチレングリコールソルビタンエステル、ソルビタンセスキオレエート等が挙げられる。

【0016】湿潤剤の添加量は、上記表面処理を行った水溶性セルロースエーテルを速やかに湿潤させるに足る量であればよいが、通常少量で効果が認められるため、水溶性セルロースエーテルに対して0.01~1.0重量%、特に0.05~0.5重量%であることが好ましい。これより添加量が少ないと添加効果が得難く、添加

量が多すぎると、界面活性作用が増大して泡立つおそれがあるのみならず、湿潤剤の効果が頭打ちになってしまい、添加量に見合った効果が得られず、コスト高等、工業的に不利になる場合がある。

【0017】本発明の粒状水溶性セルロースエーテルの粒径は細かすぎても粗すぎても本発明の目的は達成されない。例えば、本発明の粒状水溶性セルロースエーテルの粒径の範囲外である30メッシュパスが30重量%より多い場合は、水分散性には優れるものの、粗粒が多すぎため、いくら湿潤剤で調節しても溶解が遅くなってしまう。一方、200メッシュオンが30重量%より多い場合は、微粉が多すぎ、水分散後、しばらく放置しておくだけで水底に溶解ゲルが発生し、再度攪拌を行って均一な溶液を作製することが極めて困難となる。本発明の粒状水溶性セルロースエーテルのより好ましい粒度は、30メッシュパスが5重量%以下、200メッシュオンが10重量%以下である。

【0018】本発明の粒状水溶性セルロースエーテルは、例えば水溶性セルロースエーテルの製造時に於いて、水溶性セルロースエーテルに架橋剤及び酸を同時に添加してゲル化し、これを乾燥した後に湿潤剤を添加することにより製造することができる。

【0019】ここで、架橋剤は、製造工程内で添加する場合、均一な添加を促進するため、ゲル化工程における注水時に添加することが好ましい。

【0020】また、架橋剤と同時に酸を添加すると、ゲル化工程後の乾燥工程における加熱処理時に触媒として働き、架橋反応が促進するという利点がある。

【0021】ゲル化工程でこれらの架橋剤及び酸を添加する場合には、水溶性セルロースエーテルのゲル化工程に入る時点での含水率がドライベースで53%以上、好ましくは67%以上、より好ましくは82~186%必要である。含水率がこれより少ないと、架橋剤の水溶性セルロースエーテルに対する含浸が著しく低下し、水溶性セルロースエーテルの表面のみしか処理されず、表面処理効率が著しく低下してしまう場合がある。このような場合、製品化された水溶性セルロースエーテルを水に投入すると、粒状水溶性セルロースエーテルの内部にしみ込んだ水により、表面処理が不十分な内部の溶解がすぐに始まってしまい、ママコになってしまうため、十分な粘性が発生せず、長時間水中に放置しても十分な粘性が得られない結果となるおそれがある。

【0022】一方、湿潤剤を乾燥後に添加するのは、ゲル化工程で添加した場合、その後の乾燥工程において乾燥しづらくなるという欠点が生じるためである。これは、湿潤剤が界面活性作用を有し、水溶性セルロースエーテルに水を留めておく効果があるために乾燥しづらいものになってしまうからと考えられる。従って、乾燥にかかる工程時間が長くなったり、乾燥コストがアップして、工業生産的に不利となるおそれがある。これを回避

するために、通常、湿潤剤は溶液であるため、あらかじめ湿潤剤をシリカ微粉末や、水溶性セルロースエーテルなどに含浸させたものを製造しておき、乾燥後にブレンドすることが好ましい。このような方法をとることにより、製造工程を乱すことなく湿潤性能を与えることができる。更に、湿潤剤を乾燥工程後に添加すると、上記製造上の制約のみならず、湿潤剤自体の性能を十分に発揮させるためにも有効である。即ち、湿潤剤をゲル化工程で直接添加した場合、水に湿潤させるためには表面近くに湿潤剤が多量に存在していればよいのであるが、セル

ロースエーテルの内部にまで十分に浸透してしまい、水に湿潤させるための有効な湿潤剤の量が減少してしまうため、後添加とした方がより少ない添加量で湿潤効果を上げることができる。

【0023】このように、ゲル乾燥後に湿潤剤を加えて

粉碎し、上述した粒度分布を有する粒状水溶性セルロースエーテルを得る。この場合、粉碎は常法によって行うことができる。

【0024】
【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例で％は重量％を示す。
【0025】【実施例1】水溶性セルロースエーテル
[ヒドロキシエチルメチルセルロース、h i S E B - 6 0 T G (信越化学工業(株)製)]を製造する工程中の脱水工程で含水率をドライベースで144％に脱水したものに對し、ゲル化工程時において、表面処理剤(架橋剤)としてのグリオキザール(製品名:ダイセル化学工業製)を水溶性セルロースエーテルの0.2％、酸としてのグリコール酸(製品名:デュボン製)を水溶性セル

ロースエーテルの0.15％を添加した。その後、乾燥工程において105℃で30分間乾燥を行い、粉碎と同時に湿潤剤としてプロピレングリコール(試薬特級:和光純薬製)を同種の水溶性セルロースエーテルに5倍量含浸させたものを、湿潤剤としての添加量が水溶性セル

ロースエーテルの0.1％となるように加えた。更に粉碎品を篩にて篩い、30メッシュパスが5.3％、200メッシュオンが2.7％の製品を得た。

【0026】【実施例2】グリオキザール、グリコール酸の添加量をそれぞれ水溶性セルロースエーテルの0.35％、0.05％とした以外は、実施例1と同一条件とした。得られた製品の粒径は30メッシュパスが7.5％、200メッシュオンが1.1％であった。

【0027】【実施例3】湿潤剤としてのプロピレングリコールの添加量を水溶性セルロースエーテルの0.05％とした以外は、実施例1と同一条件とした。得られた製品の粒径は30メッシュパスが4.4％、200メッシュオンが3.8％であった。

【0028】【実施例4】ゲル化工程前の脱水工程において、含水率をドライベースで97％、篩目開きを調整

した以外は、実施例1と同一条件とした。得られた製品の粒径は30メッシュパスが0％、200メッシュオンが15.8％であった。

【0029】【比較例1】篩い分けまでは実施例1と同様な操作を行い、篩を通すことなく製品化を行い、30メッシュパスが53％、200メッシュオンが0.2％のものを得た。

【0030】【比較例2】篩い分けまでは実施例1と同様な操作を行い、篩を通すことにより30メッシュパスが0％、200メッシュオンが87％の製品を得た。

【0031】【比較例3】篩い分けまでは実施例1と同様な操作を行い、篩を通すことにより30メッシュオンが40％、200メッシュパスが45％の製品を得た。

【0032】【比較例4】篩い分けまでは実施例1と同様な操作を行い、篩を通すことにより30メッシュオンが15％、200メッシュパスが48％の製品を得た。

【0033】【比較例5】篩い分けまでは実施例1と同様な操作を行い、篩を通すことにより30メッシュオンが39％、200メッシュパスが13％の製品を得た。

【0034】【比較例6】篩い分けまでは実施例1と同様な操作を行い、篩を通すことにより30メッシュオンが4％、200メッシュパスが39％の製品を得た。

【0035】【実施例5】表面処理剤(架橋剤)としてホルムアルデヒド(試薬特級:和光純薬製)、酸として酢酸(試薬1級:和光純薬製)、湿潤剤としてソルビタンセスキオレート(日本油脂製)の添加量をそれぞれ水溶性セルロースエーテルの0.35％、0.1％、0.2％としたほかは、実施例1と全く同様な操作を行った。得られた製品は、30メッシュパスが4.6％、200メッシュオンが5.8％であった。

【0036】【実施例6】表面処理剤(架橋剤)としてジメチルジメトキシシラン(信越化学工業(株)製)、酸としてマレイン酸(メルク社製)、湿潤剤としてポリエチレングリコール(試薬1級:和光純薬製)の添加量をそれぞれ水溶性セルロースエーテルの0.6％、0.1％、0.1％としたほかは、実施例1と全く同様な操作を行った。得られた製品は、30メッシュパスが2.8％、200メッシュオンが7.7％であった。

【0037】次に、上で得られた製品について、下記方法で溶解性試験を行った。結果を下表に示す。

試験方法

水道水200gを200cm³のビーカーにとり、試料となる水溶性セルロースエーテル0.25gをその中に投入した。水湿潤時間は、粒子全体が水に湿潤し終わるまでの時間、水沈降時間は湿潤した試料が完全に水面から離れ終わるまでの時間とした。

【0038】粘性測定と溶液の状態においては、上記と同様に水道水200gを準備し、試料2gを水中に投入し、3分間静置した。3分後にガラス棒にて軽く攪拌し、溶液性状を観察した。更に60分間放置し、B8H

型回転粘度計にてNo. 3ローター、20rpmにて粘度測定(25℃)を行った。

【0039】

【表1】

試験項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
水湿润時間	1秒	1秒	2秒	3秒	2秒	1秒
水沈降時間	3秒	2秒	4秒	8秒	5秒	3秒
水に投入して3分後に攪拌したときの状態	容易に再分散し、均一な溶液となる	容易に再分散し、均一な溶液となる	容易に再分散し、均一な溶液となる	容易に再分散し、均一な溶液となる	容易に再分散し、均一な溶液となる	容易に再分散し、均一な溶液となる
上記攪拌後60分放置した後の粘度	4760 mPa・s	4890 mPa・s	4510 mPa・s	4370 mPa・s	4830 mPa・s	4660 mPa・s
上記溶液状態	均一な溶液	均一な溶液	均一な溶液	均一な溶液	均一な溶液	均一な溶液

【0040】

20 【表2】

試験項目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
水湿润時間	1秒	8秒	6秒	6秒	2秒	3秒
水沈降時間	2秒	108秒	79秒	87秒	4秒	65秒
水に投入して3分後に攪拌したときの状態	容易に再分散するが再び沈降する	水底にゲル状の溶解物になっていて再分散しない	水底にゲル状の溶解物になっていて再分散しない	水底にゲル状の溶解物になっていて再分散しない	容易に再分散するが再び沈降する	水底にゲル状の溶解物になっていて容易に再分散しない
上記攪拌後60分放置した後の粘度	980 mPa・s	—	—	—	1370 mPa・s	—
上記溶液状態	粒子の膨潤溶解ゲルが多数存在する	水底部にゲルが溜まり、ほとんど水の状態	水底部にゲルが溜まり、ほとんど水の状態	水底部にゲルが溜まり、ほとんど水の状態	粒子の膨潤ゲルが多数存在する	水底部にゲルが溜まり、ほとんど水の状態

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、粉立ちが少なくハンドリング性に優れ、溶解時に攪拌を続ける必要がないにも

40 拘らず、ママコの発生がない水溶液を容易に作製できる粒状水溶性セルロースエーテルを製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C08K 5/54

識別記号

FI

C08K 5/54

テーマコード(参考)

F ターム (参考) 4C090 AA02 AA03 BA28 BA30 BD03
BD19 BD24 CA01 CA07 CA19
CA24 CA25 CA47 DA03 DA21
4F070 AA02 AB13 AC40 AE08 AE09
GA01 GA10 GC01
4J002 AB031 CH022 EC048 EC058
EE016 EF037 EF077 EH048
EH058 EX036 FD146 FD318